

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01016865 A**

(43) Date of publication of application: **20.01.89**

(51) Int. Cl.

C08L 77/00
C08K 9/04

(21) Application number: **62171982**

(22) Date of filing: **09.07.87**

(71) Applicant: **DAICEL CHEM IND LTD**

(72) Inventor: **TADA HEIHACHIRO**
TAMADA KUNIO

(54) **NUCLEATING AGENT FOR FORMING
POLYAMIDE RESIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a crystal-nucleating agent for polyamide resin which has excellent action to promote crystallization, and can increase the molding cycle without any adverse effect on mechanical properties on molding, by adhering a specific polyamide polymer to the

inorganic carrier.

CONSTITUTION: An inorganic carrier of 0.001W100 μ , preferably 0.1W10 μ particle sizes such as silica or glass fiber is coated with 5W1,000pts., preferably 10W100pts. of a polyamide melting at a temperature more than 10°C higher than the polyamide resin to be molded.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-16865

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 L 77/00
C 08 K 9/04

識別記号

KLD
CAM

庁内整理番号

8416-4J

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月20日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリアミド系樹脂成形用核剤

⑯ 特 願 昭62-171982

⑰ 出 願 昭62(1987)7月9日

⑱ 発 明 者 多 田 平 八 郎 兵庫県姫路市網干区新在家940

⑲ 発 明 者 玉 田 九 二 男 兵庫県揖保郡太子町佐用岡920

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

明 備 書

1. 発明の名称

ポリアミド系樹脂成形用核剤

2. 特許請求の範囲

無顔担体にポリアミド系重合体を付着してなる
ポリアミド系樹脂成形用核剤

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は成形用の結晶性プラスチックである
ポリアミド系樹脂成形用核剤に関するもので更に
詳しくは、ポリアミド系樹脂成形サイクルを短縮
させるための核剤に関するものである。

(従来技術及びその問題点)

結晶性の成形用樹脂の成形過程においては、成
形加工に必要とされる高温から一定の温度に保た
れている金型温度にまで急冷される過程を等温結
晶化過程とみなすことができる。金型内での樹脂
の冷却固化速度が等温結晶化速度に対応する。

従って金型内の冷却固化過程を短縮することに
より成形サイクルが向上し、生産速度を上げるこ

とができる。そのために成形用樹脂の結晶化速度
を増大させるための高分子改質剤として核剤を配
合する方法が知られている。ポリアミド系樹脂に
おいては、例えばクレー、カオリンのような粘土
鉱物(特開昭53-49073)、アリアルカルボン酸ま
たはスルホン酸(特開昭59-13524)、ポリエチレ
ングリコール誘導体(特公昭58-46228)等をあげ
ることができる。しかし、最近機能性を重視した
目的で、自動車部品、電気部品等に用いられるよ
うになり、これに従って、成形性、成形品の物性
が従来よりも重要視されている。例えば、高性能
エンジニアリングプラスチックとして知られる
ナイロンには、他のナイロンに比べて冷却固化速
度が遅く、しかも高価格であるために、成形サイ
クル短縮による生産速度向上の要望が強い。

上記に記げた、従来の核剤で、よりいっそうの
結晶化速度を増大させるためには、核剤濃度を高
める必要があるが、物性低下、とくに、弾性率が
上がり、脆くなることが多い。また、成形するポ
リアミド系樹脂より融点の高いポリアミド系重合

体が古くから核剤効果が著しく、結晶化速度が増大することが知られているが、成形するポリアミド系樹脂との均一性をよくするために、核剤として使用するポリアミド系重合体の融点以上に成形温度を上げなければならず、さらに、熔融状態において、両ポリアミドが分子内アミド交換反応により、ランダム共重合体が生成し、成形品中で不純物として存在することから、物性低下を起こす。従って、核剤として使用できるポリアミド系重合体の種類及びこれを使用するために成形条件は、著しく限定されることになる。また、固体状態でポリアミド系重合体を核剤として、使用する場合には、分散性をよくするために、数10 μ まで微粉砕化する必要があるが、なかなか難しく、経済的ではない。

以上のような状況から核剤としては安価に調製でき、少量の使用量で成形品の物性低下が起らず、しかも著しい結晶化促進効果を有するものが望まれていた。

(問題点を解決するための手段)

1~10 μ である。一方、付着させるポリアミド系重合体は、成形するポリアミド系樹脂より高融点、具体的には10℃以上のものを選択することができる。

本発明による核剤に適用できるポリアミド系重合体も成形するポリアミド系樹脂もいずれも、脂肪族ポリアミドであり、核剤に適用できるポリアミド系重合体は、成形するポリアミド系樹脂よりも10℃以上融点が高い、好ましくは50℃以上融点が高いポリアミド又はポリアミド共重合体を選択することができる。たとえば成形するポリアミド系樹脂がナイロン12(融点178℃)又はナイロン-11(融点185℃)であれば、ナイロン2, 2(350℃)ナイロン6(215℃)、ナイロン66(250℃)、ナイロン46(270℃)、ナイロン610(210℃)、ナイロン612(210℃)を適用することができる。また、核剤の調整法については、ポリアミド系重合体の付着量が無機担体100重量部に対して、特に限定されるものではないが、5~100

本発明者は、上記の問題点を解決するために、鋭意、研究を重ねた結果、射出成形時に、機械的物性を損なわずに、成形サイクルを向上させる新規な核剤を見出した。すなわち本発明は無機担体に、成形するポリアミド系樹脂より融点の高いポリアミド系重合体を付着してなるポリアミド系樹脂成形用核剤に関するものである。

(発明の構成)

本発明の核剤に適用される無機担体としては、微粒子状や繊維状等がある。微粒子状のものとしては、シリカ、ケイ酸塩、炭酸塩、硫酸塩、金属酸化物の微粒子であり、例えば、クレー、カオリン、カオリナイト、アルミナ、タルク、ベントナイト、雲母、サイロイド、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸鉛、硫酸カルシウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化マグネシウムをあげることができる。又繊維状のものとしては、ガラス繊維等がある。又マイカ等もある。これら無機担体で好ましくは微粒子である。これら無機担体の粒径は0.001~100 μ であり、好ましくは0

0重量部であればよい。さらに好ましくは10~100重量部である。

ポリアミド系重合体の付着量が5重量部より少ない場合には、無機担体と同様の核剤効果しか得られず、また、1000重量部より大きい場合には、成形するポリアミド系樹脂との熔融混合の際、付着したポリアミド系重合体が分離し、分散性が低下する。調製法としては、例えば、付着させるポリアミド系重合体の5wt%溶液に、無機担体を加えて、かくはんした後、遠心分離、真空乾燥する方法をあげることができる。また、無機担体をカップリング剤処理し、付着させるポリアミド系重合体との結合を強化し、付着量を増やすことも可能である。使用できるカップリング剤は、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシラン、 γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤をあげることができる。

核剤調製法としては、ポリアミド系重合体溶液（濃度1～10wt%）に無機担体微粒子を加えてかくはんした後、遠心分離、真空乾燥する方法が最も簡単であるが、無機担体をカップリング剤処理して、ポリアミド系重合体との結合を強化することもできる。本発明の核剤は、成形サイクルを短縮させたポリアミド樹脂組成物を提供するものである。核剤の配合比率は、成形するポリアミド系樹脂100重量部に対して0.05～5.0重量部であり、好ましくは0.1～1.0重量部である。

0.05重量部より少ない配合比率では、結晶化促進効果は見出せず、また、5.0重量部より大きいと、核剤粒子同士が凝集して存在するため、巨視的な力学物性が低下する。

（発明の効果）

無機担体に、ポリアミド系重合体を付着してなる核剤は、成形するポリアミド系樹脂に同重量濃度配合で比較した場合、無機担体だけの場合よりも著しい結晶化促進効果が現れた。すなわちDSC法による等温結晶化過程で得られる発熱速度

曲線のピークに至るまでの時間が無機担体のみの場合よりも4～5分短縮することがわかった（測定した結晶化温度は成形するナイロン樹脂の融点より15℃低い温度）。このような著しい核剤効果は、無機担体で分散性も高め、これに付着したポリアミド系重合体が、成形するポリアミド系樹脂とのエピタキシー性により、核剤と樹脂との密着性が改善されたと考えられる。また、本発明による核剤は、溶液から調製できるので、適当な溶媒さえ、見つければ核剤として選択されるポリアミド系重合体の種類は数多い。

実施例

発明の効果を実施例を用いて更に説明する。

（結晶化速度評価）

核剤配合による樹脂の結晶化速度は示差走査熱量計（PERKIN-ELMER社DSC-2C）の等温結晶化測定から得られる発熱速度曲線のピークに至るまでの時間（ t_{max} ）で評価した。測定は、試料を220℃、3分間溶解した後、320℃/minで急冷し、結晶化温度162℃に保った。結晶化時

間の原点は、162℃まで急冷した時点でDSC本体の温度制御ランプが点灯した後、18秒後の時刻をゼロとした。

結晶性高分子の融点は示差走査熱量計（DSC）の定速昇温測定（10℃/分）に保った。結晶化時間の原点は、162℃まで急冷した時点でDSC本体の温度制御ランプが点灯した後、18秒後の時刻をゼロとした。

結晶性高分子の融点は示差走査熱量計（DSC）の定速昇温測定より得られる結晶融解ピークの温度で定めた。

実施例 1

ナイロン6ペレット13.4gをギ酸200mlに溶解し（5wt%）、1～3ミクロンのクレー（半井化学社「標準活性白土 $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$ 」）5gを加え、5時間かくはんした。次に、この懸濁液を遠心分離し、上澄み液を除き、そのまま100℃で3時間真空乾燥し、ナイロン6付着クレー粒子とした。この粒子のナイロン6付着率は、TG-DTA熱分析測定によれば18

wt%であった。

ナイロン12（ダイセル・ヒュルス社「ダイアミドL1901」）50gに、得られたナイロン6付着クレーからなる核剤0.1gをブラベンダー型実験用混合機にて、設定温度220℃で3分間混練した。得られた試料についてDSC法による結晶化速度評価を行なった。得られた結果を表1に示す。

実施例 2

ナイロン66とクレーから、実施例1と同様の方法で、ナイロン66付着クレー粒子を調製し（この粒子のナイロン66付着率は14wt%であった）DSC測定用試料を得た。（表1）

実施例 3

ナイロン46とクレーから実施例1と同様の方法で、ナイロン46付着クレー粒子を調製し（ナイロン46付着率20wt%）、これを0.1gナイロン12と混合することにより、DSC測定用試料を得た。（表1）

比較例 1

実施例 1 と同様に、クレー 0.1g をナイロン 12 に混合し、DSC 測定用試料とした。(表 1)

比較例 2

実施例 1 と同様にナイロン 46・0.1g をナイロン 12 に混合し、DSC 測定用試料とした。(表 1)

比較例 3

実施例 1 と同様に、クレー 0.08 g とナイロン 46 0.02 g の混合物 (実施例 3 により得られたナイロン 46 付着クレーと同一の組成比率) をナイロン 12 に混合し、DSC 測定用試料とした。(表 1)

表 1

	試料	ナイロン付着率 (wt%)	試験速度 (phr)	t _{max} (min)
	ブランク (L1901)	—	—	8.9
実施例 1	ナイロン 6 付着クレー	18	0.2	2.6
実施例 2	ナイロン 66 付着クレー	14	0.2	3.7
実施例 3	ナイロン 46 付着クレー	20	0.2	3.8
比較例 1	クレー	—	0.2	7.5
比較例 2	ナイロン 46 (粉末)	—	0.2	6.2
比較例 3	ナイロン 46+クレー (混合物)	—	0.2相当	7.6

(衝撃特性)

実施例 1 で調製したナイロン 6 付着クレー (試料) およびクレーをナイロン 12 (L1901) に 0.2 phr 滑剤として、ステアリン酸カルシウム 0.5 phr、ワオクチルアジバート 0.2phr、抗酸化剤としてテトラキス-[メチレン-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル-ヒドロシナメート)]メタン 0.2phr 添加した混合物を押出機で混練押出しペレットとした。このナイロン 12 組成物について、下記成形条件で、射出成形を行ない、ASTM D256 に従って、アイゾット衝撃強さを測定した。測定は 25℃、湿度 60% の空調室にて行なった。

結果を表 2 に示す。

[成形条件]

成形機 住友重機工業製 住友ネスタール
 射出圧力 70 kgf/cm² (ゲージ圧)
 射出速度 3 ml/sec
 金型温度 23℃
 冷却時間 25 秒

表 2

試料	アイゾット衝撃 [kg・m/cm]
ブランク (L1901)	5.1
クレー	3.4
ナイロン 6 付着クレー	5.0

特許 出 願 人

ダイセル化学工業株式会社